

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-338733

(43)Date of publication of application : 22.12.1998

(51)Int.Cl.

C08G 18/00
B29C 41/18
C08G 18/08
C08G 18/10
C08G 18/65
C08L 75/04
// B29K 75:00

(21)Application number : 09-168013

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 09.06.1997

(72)Inventor : OMORI HIDEKI
MATSUURA KAZUNARI
TAKAI YOSHITSUGU**(54) PRODUCTION OF AQUEOUS DISPERSION OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE RESIN AN POLYURETHANE RESIN POWDER****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing the subject aqueous dispersion capable of giving, which the need of any classification, favorably fluid resin powder having such average particle size and particle size distribution as to be suitable for adhesives for interlinings and slash molding use.

SOLUTION: This aqueous dispersion is obtained by dispersing either (A) a thermoplastic polyurethane resin or the resin A plus (B) a blocked polyisocyanate. The resin A is produced by reaction between (A1) an isocyanate group-terminated urethane prepolymer dispersed in water containing (C) a dispersant and (A2) a ketimine compound; wherein the dispersant C to be used is C1 described below and the component B is incorporated at any stage as necessary. (C1): a dispersant having in the molecule a portion of a compound c1 with the solubility parameter (SP number) difference relative to the component A1 being ≤ 0.5 , having affinity for the component A1 and another portion of a hydrophilic compound c2 with a HLB number of ≥ 10 .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3098463

[Date of registration]

11.08.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-338733

(43)公開日 平成10年(1998)12月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	F I	
C 0 8 G 18/00		C 0 8 G 18/00	C
			A
B 2 9 C 41/18		B 2 9 C 41/18	
C 0 8 G 18/08		C 0 8 G 18/08	
18/10		18/10	
審査請求 有 請求項の数11 F D (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平9-168013

(22)出願日 平成9年(1997)6月9日

(71)出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72)発明者 大森 英樹

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72)発明者 松浦 一成

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72)発明者 高井 好嗣

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 熱可塑性ポリウレタン樹脂水性分散体の製造方法およびポリウレタン樹脂粉末

(57)【要約】

【課題】 芯地用接着剤やスラッシュ成形用途に適した平均粒径および粒度分布を有し粉体流動性の良好な樹脂粉体を、分級することなく得ることのできる熱可塑性ポリウレタン樹脂水性分散体の製造方法を提供する。

【解決手段】 熱可塑性ポリウレタン樹脂 (A) または (A) およびブロック化ポリイソシアネート (B) が水中に分散されてなる熱可塑性ポリウレタン樹脂水性分散体を製造する方法において、分散剤 (C) を含有する水中に分散されたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー (A1) とケチミン化合物 (A2) とを反応させて (A) を製造するにあたり分散剤 (C) として下記 (C1) を用い、必要により任意の段階で (B) を含有させる。

(C1) : (a1) との溶解性パラメーター (SP 値) の差が 0.5 以下の (a1) と親和性を有する化合物 (c1) の部分と、HLB が 10 以上の親水性化合物 (c2) の部分とを分子内に有する分散剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)または(A)およびブロック化ポリイソシアネート(B)が水中に分散されてなる熱可塑性ポリウレタン樹脂水性分散体を製造する方法において、分散剤(C)を含有する水中に分散されたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A1)とケチミン化合物(A2)とを反応させて(A)を製造するにあたり分散剤(C)として下記(C1)を用い、必要により任意の段階で(B)を含有させることを特徴とする水性分散体の製造方法。

(C1): (a1)との溶解性パラメーター(SP値)の差が0.5以下の(a1)と親和性を有する化合物(c1)の部分と、HLBが10以上の親水性化合物(c2)の部分とを分子内に有する分散剤。

【請求項2】 熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)または(A)およびブロック化ポリイソシアネート(B)が水中に分散されてなる熱可塑性ポリウレタン樹脂水性分散体を製造する方法において、水に対する溶解度が10~50%である疎水性溶剤(D)で希釈したイソシアネート末端ウレタンプレポリマー(A1)を分散剤(C)を含有する水中に静止型分散機で分散させるとともに、

(A1)とケチミン化合物(A2)とを反応させて(A)を製造し、必要により任意の段階で(B)を含有させることを特徴とする水性分散体の製造方法。

【請求項3】 疎水性溶剤(D)を含む(A1)と(A2)とを静止型分散機で予め混合し、該混合物を別の静止型分散機で分散剤(C)を含有する水中に分散させる請求項2記載の製造方法。

【請求項4】 疎水性溶剤(D)が、(A1)を溶解するが(A)を溶解しない溶剤である請求項2または3記載の製造方法。

【請求項5】 該ウレタンプレポリマー(A1)が、数平均分子量500~5,000の疎水性高分子ポリオール(a1)および低分子ジオール(a2)からなるポリオールと過剰のポリイソシアネート(a3)とからのイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーである請求項1~4いずれか記載の製造方法。

【請求項6】 請求項1~5いずれか記載の方法で得られる水性分散体を脱水、乾燥してなる熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末。

【請求項7】 熱軟化温度が70~180℃である請求項6記載の熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末。

【請求項8】 平均粒子径が50~250μmで、かつ75μm未満の粒子径の粉体の含有量が10重量%以下である請求項6または7記載の熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末。

【請求項9】 請求項6~8いずれか記載の熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末からなる芯地用接着剤。

【請求項10】 請求項6~8いずれか記載の樹脂粉末と、可塑剤(E)、顔料(F)、ブロッキング防止剤

(G)および離型剤(H)とからなるスラッシュ成形用組成物であって、該樹脂粉末100重量部当たり、

(E)が5~20重量部、(F)が0.5~5重量部、

(G)が0.5~3重量部、(H)が0.5~3重量部であるスラッシュ成形用組成物。

【請求項11】 安息角が33°以下で、かつスパチュラ角が50°以下である請求項10記載のスラッシュ成形用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱可塑性ポリウレタン樹脂水性分散体の製造方法に関する。さらに詳しくは、特定の粒度分布を有し粉体流動性に優れ、特にスラッシュ成形用材料および芯地用接着剤として有用なポリウレタン樹脂粉体を得ることのできる、熱可塑性ウレタン樹脂水性分散体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】スラッシュ成形法は、複雑な形状(アンダーカット、深絞り等)の製品が容易に成形できること、肉厚が均一にできること、材料の歩留まり率が良いこと等の利点から、近年、自動車の内装材等を中心にした用途に広く利用されており、主に軟質のポリ塩化ビニル(以下PVCという)粉末がこのような用途に使用されている。しかし、軟質化されたPVCは低分子の可塑剤を多量に含有するため、長期間の使用において、可塑剤の揮発により車両のフロントガラス等に油膜を形成(フォギング)して運転者の視認性を阻害したり、成形物表面への可塑剤の移行による艶消し効果やソフト感の消失、さらにはPVCの経時的劣化による黄変の問題があった。また、低分子可塑剤を用いずにソフト感を与えるものとして、PVCに柔軟性のある熱可塑性ポリウレタン樹脂を配合して変性したものが知られている(例えば、特公昭53-29705号、特公昭59-39464号、特公昭60-30688号各公報)。しかし、これらのいずれにおいても主体樹脂がPVCであるため、成形物の経時的劣化の問題は依然として解決されていない。

【0003】前記の問題点を改善するために、最近ポリウレタン樹脂のみを使って所望の物性のものを得ようとする試みも行われている(例えば特開平2-38453号公報)が、樹脂を有機溶媒中で合成する必要があるため高コストで、環境的にも問題がある。このような問題を改善するために水性媒体中でウレタン樹脂粉末を作る方法も提案されている(特開平3-97712号公報)。しかしこの方法は、ウレタン樹脂粉体形成成分を水中に分散するときに、分散媒の水中に乳化剤を含有させかつ高剪断力の分散機で分散するため、生成した分散体の粒子径が数μmの微小粒子から数mm程度の粗大粒子まで生成する。この分散体から得られる樹脂粉体をそのままスラッシュ成形用途に使用すると、粉体流動性が

悪く成形物表面にピンホール等が発生するため、スラッシュ成形用途に適した粒度分布に分類する必要がある、非常にロスが大きく、また手間のかかる方法であった。

【0004】芯地用接着剤においては、縫製作業の合理化方策として熱溶融性接着剤が登場し、縫製作業に革命的な合理化をもたらし、現在幅広く用いられている。従来から使用されている熱溶融性接着剤としてはポリエチレン系、ポリアミド系、軟質ポリ塩化ビニル系、ポリ酢酸ビニル系、ポリエステル系等があるが、①ポリエチレン系接着剤は接着強度、風合い、耐ドライクリーニング性が不十分である；②ポリアミド系接着剤は接着強度およびドライクリーニング性は良好であるが、風合いおよび耐洗濯性が不十分である；③軟質ポリ塩化ビニル系接着剤は風合いおよび耐洗濯性は良好であるが、耐ドライクリーニング性が不十分であり、更に芯地貯蔵時の可塑性の移行により経時的に接着性能、風合い等が変化するという問題点がある；④ポリ酢酸ビニル系接着剤は風合いが良好であるが、耐洗濯および耐ドライクリーニング性が不十分である；⑤ポリエステル系接着剤は接着強度および耐洗濯性が良好であるが、耐ドライクリーニング性が不十分である；という問題点をそれぞれ有している。上記問題点を克服しうるものとして熱可塑性ポリウレタン樹脂粉体からなる熱溶融性接着剤（例えば特公昭63-15930号、特開昭55-110173号各公報）が提案されているが、このポリウレタン樹脂粉体からなるものは粒度分布が広く粉体流動性が十分ではないため基布への塗布が均一に行えず、従って接着性が十分に改善され得ないという問題点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の問題点が改善された、スラッシュ成形用途および芯地用接着剤に適した粉体流動性を有する樹脂粉体を分類することなく得ることのできる熱可塑性ポリウレタン樹脂水性分散体の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、熱可塑性ポリウレタン樹脂（A）または（A）およびブロック化ポリイソシアネート（B）が水中に分散されてなる熱可塑性ポリウレタン樹脂水性分散体を製造する方法において、分散剤（C）を含有する水中に分散されたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（A1）とケチミン化合物（A2）とを反応させて（A）を製造するにあたり分散剤（C）として下記（C1）を用い、必要により任意の段階で（B）を含有させることを特徴とする水性分散体の製造方法（第一発明）；

（C1）：（a1）との溶解性パラメーター（SP値）の差が0.5以下の（a1）と親和性を有する化合物（c1）の部分と、HLBが10以上の親水性化合物

（c2）の部分とを分子内に有する分散剤。

並びに、熱可塑性ポリウレタン樹脂（A）または（A）およびブロック化ポリイソシアネート（B）が水中に分散されてなる熱可塑性ポリウレタン樹脂水性分散体を製造する方法において、水に対する溶解度が10～50%である疎水性溶剤（D）で希釈したイソシアネート末端ウレタンプレポリマー（A1）を分散剤（C）を含有する水中に静止型分散機（静止型混合機能を有する分散機）で分散させるとともに、（A1）とケチミン化合物（A2）とを反応させて（A）を製造し、必要により任意の段階で（B）を含有させることを特徴とする水性分散体の製造方法（第二発明）；並びに、該製造方法で得られる水性分散体を脱水、乾燥してなる熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末（第三発明）；並びに、該ポリウレタン樹脂粉末からなる芯地用接着剤（第四発明）；並びに、該ポリウレタン樹脂粉末からなるスラッシュ成形用組成物（第五発明）である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明において使用されるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（A1）を構成する疎水性高分子ポリオール（a1）としては、ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールが挙げられる。

【0008】（a1）の数平均分子量は通常500～5,000、好ましくは1,000～4,000である。（a1）の数平均分子量が500未満では得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂（A）の硬度が硬くなり、4,000を越えると所望の強度が発現しない。

【0009】ポリエステルポリオールとしては、例えば①低分子ポリオールとジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体との縮合重合による縮合ポリエステルポリオール、②低分子ポリオールを出発物質としてラク톤を開環重合させて得られるポリラクトンポリオール、③縮合ポリエステルにラク톤を開環重合させて得られるポリエステルポリラクトンポリオール、④低分子ポリオールとエチレンカーボネート等との縮合重合によるポリカーボネートポリオール；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0010】上記①、②または④における低分子ポリオールとしては、例えば脂肪族ジオール〔エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、炭素数4～24の1,2-アルカンジオール（ドデカン-1,2-ジオール等）など〕；環状基を有するジオール類〔1,4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、m-またはp-キシリレングリコール、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物など〕等およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。また、該低分子ジオールと共に必要により3価以上のアルコール（トリメチロープロパン、グリセリ

ン等)を併用してもよい。該3個以上のアルコールを併用する場合のその含有量は、低分子ポリオール中5モル%以下である。

【0011】上記①のジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体の具体例としては、脂肪族ジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸など)、芳香族ジカルボン酸(テレフタル酸、イソフタル酸など)、これらの低級アルキル(炭素数1~4)エステル、およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0012】上記②または③のラクトンとしては、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトンおよびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0013】ポリエーテルポリオールとしては、①2~3個(好ましくは2個)の活性水素含有基を有する化合物(たとえば低分子ポリオール、多価フェノール類等)に炭素数3以上のアルキレンオキシドが付加した構造の化合物；②テトラヒドロフランの開環重合物；およびそれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0014】上記低分子ポリオールとしては前記ポリエステルポリオールの原料として例示したものが使用できる。また、多価フェノール類としてはビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールS等)およびジヒドロキシベンゼン(カテコール、ハイドロキノン等)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは脂肪族もしくは脂環族低分子ポリオールである。

【0015】上記炭素数3以上のアルキレンオキシドとしては、プロピレンオキシド(以下POと略記)、1, 2-, 1, 3-, 1, 4-または2, 3-ブチレンオキシド、ステレンオキシド等、およびこれらの2種以上の併用(ブロックまたはランダム付加)が挙げられる。これらのうち好ましいものはPOである。

【0016】これらの疎水性高分子ポリオール(a1)のうちで好ましいものはポリエステルポリオールであり、特に好ましいものは低分子ポリオールとジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体との縮合重合による縮合ポリエステルポリオールである。該縮合ポリエステルポリオールの具体例としては、例えば、ポリネオペンチルアジペートジオール、ポリエチレンアジペートジオール、ポリエチレンブチレンアジペートジオール、ポリブチレンヘキシレンアジペートジオール、ポリジエチレングリコールイソフタレートジオールなどが挙げられる。

【0017】本発明において使用される(A1)を構成する低分子ジオール(a2)としては、前記ポリエステルポリオールの原料として例示した低分子ジオールを用いることができる。このうち好ましいものは、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオールおよび1, 6-ヘキサンジオールである。

【0018】本発明において(A1)を構成するポリイ

ソシアネート(a3)としては、①炭素数(NCO基中の炭素を除く)2~12の脂肪族ジイソシアネート[エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等]；②炭素数(NCO基中の炭素を除く)4~15の脂環族ジイソシアネート[イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート等]；③炭素数(NCO基中の炭素を除く)8~12の芳香族/脂肪族ジイソシアネート[キシリレンジイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等]；④これらのジイソシアネートの変性物(カーボジイミド基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、ウレア基等を有する変性物)；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0019】これらのうち好ましいものは脂肪族ジイソシアネートおよび脂環族ジイソシアネートであり、特に好ましいものはヘキサメチレンジイソシアネートおよびイソフロレンジイソシアネートである。該(a3)は必要に応じて上記ジイソシアネートとともにイソシアネート基数が3以上のポリイソシアネート(例えば、ジイソシアネートのビューレット変性体やイソシアヌレート変性体など)を含有することができる。該3個以上のポリイソシアネートの(a3)中の含有量は通常5モル%以下である。

【0020】本発明において用いられるイソシアネート基末端ポリウレタンプレポリマー(A1)は、前記(a1)および(a2)からなるポリオールとポリイソシアネート(a3)とを、イソシアネート基と水酸基の当量比が通常3~1.5/1、好ましくは2.7~1.9/1で反応させて得られる。当量比が3/1より大きな場合、得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)が硬くなり、1.5/1未満の場合、(A1)の粘度が高くなり分散剤(C)を含有する水中への分散が困難となる。

【0021】(A1)中の遊離イソシアネート基(NCO基)含有量は、通常1~20重量%、好ましくは1~10重量%である。NCO基含有量が20重量%より大きな場合、得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)が硬くなり、1重量%未満の場合、(A1)の粘度が高くなり分散剤(C)を含有する水中への分散ができなくなる。該(A1)の粘度は、通常1,000~100,000cP/25℃、好ましくは3,000~50,000cP/25℃である。

【0022】(a1)、(a2)および(a3)から(A1)を生成する方法は、公知のウレタン化反応の方法でよく特に限定されなが、ウレタン化反応の反応温度は通常50~140℃、好ましくは70~130℃である。反応時間は、反応温度100℃で通常1~10時

間、好ましくは2～5時間である。ウレタン化反応を行う際、必要により公知のウレタン化触媒を使用できる。該触媒の具体例としては、有機金属化合物〔ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズラウレート等〕；アミン類〔トリエチルアミン、トリエチルトリアミン、ジアザビスクロウンデセン等〕およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。添加量は特に限定はないが、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A1)100重量部当たり、通常0.001～0.05重量部である。

【0023】本発明において(A1)の鎖伸長剤として使用されるケチミン化合物(A2)は、ポリアミン(a4)とケトン化合物(a5)との反応化合物である。

【0024】該ポリアミン(a4)としては、炭素数4～15の脂環族ジアミン〔4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシル、ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン等〕；炭素数2～12の脂肪族ジアミン〔1,2-エチレンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン〕；芳香環含有ジアミン〔キシリレンジアミン、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジアミン等〕およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。これらのうち好ましいものは脂環族ジアミンおよび脂肪族ジアミンであり、特に好ましいのはイソホロンジアミンおよび1,6-ヘキサレンジアミンである。

【0025】ケトン化合物(a5)としては炭素数3～9の脂肪族または脂環族ケトン化合物(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等)が挙げられる。これらのうち好ましいのはアセトンおよびメチルエチルケトンである。

【0026】ケチミン化合物(A2)を合成する方法としては特に限定されず公知の方法を用いてよく、例えば、ジアミンと過剰量のケトン化合物の混合物を加熱し、必要により生成した水を除去する方法が例示できる。

【0027】本発明において(A)の分子量を調整する目的で、必要により重合停止剤(a6)をケチミン化合物(A2)中に含有させることができる。該(a6)としては、1価のアルコール(メチルアルコール、エチルアルコール、セロソルブ等)およびモノアミン〔アルキルアミン(ジエチルアミン、モノ-n-ブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等)、アルカノールアミン(モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等)〕およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。これらのうち好ましいものはアルカノールアミンであり、特に好ましいものはジエタノールアミンである。

【0028】ケチミン化合物(A2)の使用量は(A1)のイソシアネート基1当量に対し、通常0.5～1.5当量、好ましくは0.7～1.2当量である。この範囲外では良好な機械的物性を有する熱可塑性ポリウ

レタン樹脂(A)が得られない。また、必要に応じ使用される重合停止剤(a6)の使用量は、(A1)のイソシアネート基1当量に対し通常0.4当量以下、好ましくは0.3当量以下である。0.4当量を越えると良好な機械的物性の(A)が得られない。

【0029】(A)の数平均分子量は、通常5,000～50,000、好ましくは10,000～30,000である。数平均分子量が5,000未満では所望の樹脂強度が得られず、50,000を越えると(A)の熱溶解時の粘度が高くなり、スラッシュ成形用に用いた場合の成形性が悪くなる。

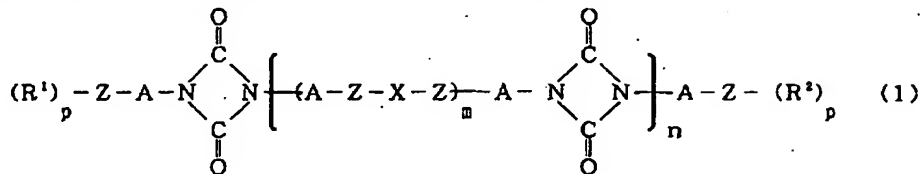
【0030】本発明において必要に応じ使用されるブロック化ポリイソシアネート(B)としては、①ポリイソシアネート(b1)とブロック化剤(b2)との反応物(B1)、②ウレトジオン基含有ポリイソシアネート誘導体(B2)およびこれらの混合物が挙げられる。該(B)は成形時または熱接着時に加熱されることでイソシアネート基を再生し、熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)中の活性水素と含有基〔例えばウレタン基、ウレア基、(A)の分子末端の水酸基等〕と反応する架橋剤として作用する成分である。

【0031】上記①における(b1)としては、前記(a3)で例示したジイソシアネートおよびこれらの変性体(たとえばイソシアヌレート、ピュレット、カルボジミドなどの変性体)から選ばれる少なくとも1種のポリイソシアネートが挙げられる。(b1)中のイソシアネート基数は通常2以上であり、特に好ましくは3～4である。(b1)として好ましいものは、イソフロンジイソシアネートイソシアヌレート変性体、ヘキサメチレンジイソシアネートイソシアヌレート変性体およびヘキサメチレンジイソシアネートピュレット変性体である。

【0032】(b2)としては、オキシム類〔アセトオキシム、ブタノンオキシム、メチルエチルケトンオキシム等〕；ラクタム類〔 γ -ブチロラクタム、 ϵ -カプロラクタム、 γ -バレロラクタム等〕；アルコール類〔エタノール、t-ブタノール、1,3-ジクロロプロパノール等〕；フェノール類〔フェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、ウンデシルフェノール、ステレン化フェノール、m-クレゾール等〕；アミン類〔ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等〕；塩基性チッソ含有化合物〔N,N-ジエチルヒドロキシアミン、2-ヒドロキシピリジン、ピリジンN-オキサイド、2-メルカプトピリジン等〕などが挙げられる。これらのうち好ましいのはフェノール類であり、特に好ましいものはノニルフェノールおよびドデシルフェノールである。(b1)、(b2)として、上記の他に米国特許第4,524,104号明細書に記載のものも使用できる。

【0033】上記②におけるウレトジオン基含有ポリイ

ソシアネート誘導体 (B2) は、3分子以上のジイソシアネートがウレトジオン基により結合し、分子末端のイソシアネート基が封止剤 (b3) により封止されたもの



【0035】 [式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に炭素数1~8の炭化水素基、Aはジイソシアネート残基、Zはpが1のときはウレタン基またはウレア基、pが2のときはウレア基、Xは炭素数2~10の2価アルコールまたはジアミンの残基、pは1または2、mは0または1~60の整数、nは1~60の整数を表す。]

【0036】 上記一般式 (1) において、 R^1 および R^2 を構成する炭素数1~8の1価アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノール等が挙げられる。モノアミンとしてはブチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン等が挙げられる。これらのうち好ましいものは1価のアルコールである。 R^1 および R^2 は同一でも異なってもよい。Xを構成する炭素数2~10の2価アルコールとしてはエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール等が挙げられる。ジアミンとしてはエチレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソフォロレンジアミン等が挙げられる。これらのうち好ましいものは2価のアルコールである。Aを構成するジイソシアネートとしては前記 (a3) として例示したジイソシアネートが挙げられる。これらのうち好ましいものは脂肪族および脂環族ジイソシアネートである。nは通常1~60、好ましくは6~40の整数である。nが60を越えると熱溶融性樹脂組成物の熱溶融性が悪くなる。該ウレトジオン基含有ポリイソシアネート誘導体 (B2) の分子量は通常500~10,000、好ましくは1,000~7,000である。

【0037】 ウレトジオン基含有ポリイソシアネート誘導体 (B2) の製造方法は特に限定されず公知の方法を用いてよく、以下の方法が例示できる。

①ジイソシアネートをウレトジオン化しウレトジオン基含有ポリイソシアネートを得た後、末端のイソシアネート基を封止剤 (b3) で封止する方法。

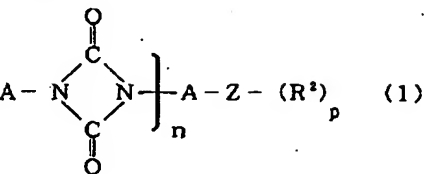
②過剰当量のジイソシアネートと封止剤 (b3) をあらかじめ混合しておき、ウレトジオン化と封止反応とを同時に行う方法。

③過剰当量のジイソシアネートと炭素数2~10のグリコールおよび/または炭素数2~10のジアミンとをあらかじめ混合しておき、ウレタン化および/またはウレア化するとともにウレトジオン化しウレトジオン基含有

であり、下記一般式 (1) で表される化合物である。

【0034】

【化1】



ポリイソシアネートを得た後、末端のイソシアネート基を封止剤 (b3) で封止する方法。

④過剰当量のジイソシアネートと炭素数2~10のグリコールおよび/または炭素数2~10のジアミンと封止剤 (b3) とをあらかじめ混合しておき、ウレタン化および/またはウレア化とウレトジオン化と封止反応とを同時に行う方法。

このうち工業的見地から好ましいものは①および③の方法である。

【0038】 ウレトジオン化反応の温度は通常100~200℃、好ましくは150~190℃である。反応時間は反応温度170℃で通常10~60分、好ましくは20~40分である。また、ウレトジオン化反応を行う際に、必要により公知の触媒を使用することができる。該触媒の具体例としては、有機金属化合物 [ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート等] ; アミン類 [トリエチルアミン、トリエチレントリアミン、ジアザビスクロウンデセン等] ; およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。添加量は特に限定はないがウレトジオン基含有ポリイソシアネート誘導体 (B2) 100重量部当り、通常0.001~0.05重量部である。

【0039】 本発明で必要により用いられるブロックイソシアネート (B) として好ましいものは、(B) が加熱されてイソシアネート基を再生した際に揮発成分が発生しないウレトジオン基含有ポリイソシアネート誘導体 (B2) であり、特に好ましいものは脂環族ジイソシアネートおよび脂肪族ジイソシアネートからなるウレトジオン基含有ポリイソシアネート誘導体である。

【0040】 該ブロック化ポリイソシアネート (B) の使用量は、(A) の重量に対して対しスラッシュ成形用途においては通常30重量%以下、好ましくは3~20重量%であり、芯地用接着剤においては通常10重量%以下、好ましくは5重量%以下である。スラッシュ成形用途の場合、30重量%を越えるとスラッシュ成形物の破断伸びが低下し、芯地用接着剤の場合、10重量%を越えると硬度が硬くなり風合いが悪くなる。

【0041】 該 (B) を (A) 中に含有させる方法は特に限定されないが、例えば以下の方法およびこれらの組み合わせが例示できる。

①予め (A1) 中に必要により (B) を含有させておいて、(A1) と (A2) を反応させて (B) を含有した

(A)を得る方法。

②予め(A2)中に必要により(B)を含有させておいて、(A1)と(A2)を反応させて(B)を含有した(A)を得る方法。

③必要により(B)を予め(A1)の原料である(a1)中に含有させておいて(A1)を形成させた後、(A1)と(A2)を反応させて(B)を含有した(A)を得る方法。

これらのうち工業的見地から特に好ましいのは①の方法である。

【0042】本発明の請求項1記載の方法(第一発明)で使用される分散剤(C1)は、(a1)との溶解性パラメーター(SP値)〔SP値の計算方法は、Polymer Engineering and Science, Vol. 14, No. 2, p147~154(1974)による。〕の差が0.5以下である(a1)と親和性を有する化合物(c1)の部分と、HLBが10以上の親水性化合物(c2)の部分とから構成される。(c1)のSP値および(c2)のHLBが上記の範囲外では水中での(A)の分散性が悪く所望の粒子径のものが得られない。

【0043】上記(c1)としては、前記疎水性高分子ポリオール(a1)として例示したポリエステルジオールおよびポリエーテルジオールが挙げられる。該(c1)の具体例としては、ポリエチレンアジペートジオール(SP値=10.9)、ポリエチレンブチレンアジペートジオール(SP値=10.7)、ポリブチレンヘキサジレンアジペートジオール(SP値=10.3)、ポリジエチレングリコールイソフタレートジオール(SP値=10.8)、ビスフェノールAのPO2モル付加物とテレフタル酸の縮重合物(SP値=10.1)、ビスフェノールAのPO2モル付加物とフマル酸の縮重合物(SP値=10.1)、ポリ-ε-カプロラクトンジオール(SP値=10.2)、ポリプロピレングリコール(SP値=8.7)、ポリテトラメチレンエーテルジオール(SP値=9.0)、ポリヘキサメチレンポリカーボネートジオール(SP値=9.8)などが挙げられる。

【0044】該(c1)の数平均分子量は、通常500~10,000であり、好ましくは1,000~3,000である。数平均分子量がこの範囲外では、所望の粒子径の水性分散体を得られない。

【0045】上記(c2)としては、HLBが10以上の実質的に水に対し親和性を有する化合物が挙げられる。該(c2)の具体例としては、①オキシエチレン系グリコール〔ポリエチレングリコール(HLB=20)、ポリエチレングリコールのプロピレンオキシド(PO)とエチレンオキシド(EO)共付加物(POとEOの割合は、重量比で30/70~1/99)(HLB=13~20)等〕、②ポリビニルアルコール(ケン

価度80%以上のもの)(HLB=19~25)、④アクリル共重合体〔例えばヒドロキシアクリレートとアクリル酸の1:1(重量比)共重合物(HLB=19)、ヒドロキシアクリレートとアクリルアミドの1:1(重量比)共重合物(HLB=13)等〕、⑤セルロース誘導体〔メチルセルロース(HLB=15)、ヒドロキシエチルセルロース(HLB=14)、ヒドロキシプロピルセルロース(HLB=13)等〕が挙げられる。このうち好ましいものは、オキシエチレン系グリコールであり、特に好ましいものはポリエチレングリコールおよびポリエチレングリコールのPOとEO(POとEOの割合は、重量比で20/80~1/99)共付加物である。

【0046】該(c2)の数平均分子量は、通常500~10,000であり、好ましくは1,000~3,000である。

【0047】(C1)中の(c1)と(c2)の割合は、モル比で通常3/1~1/3、好ましくは2/1~1/2である。(c1)と(c2)の割合が上記の範囲外では水中での(A)の分散性が悪く所望の粒子径が得られない。

【0048】また、(c1)と(c2)との結合形態としては、ウレタン結合、エステル結合およびエーテル結合が挙げられる。これらのうちウレタン結合およびエステル結合が好ましく、ウレタン結合が特に好ましい。ウレタン結合を介して(c1)と(c2)とを結合する例としては、例えば(c1)および(c2)とジイソシアネートとを反応させて分散剤を得る方法が例示できる。このときの(c1)および(c2)とジイソシアネートの当量比(OH/NCO)は通常1.5~2である。反応温度は特に限定されず、前記(A1)で例示した通常のウレタン化反応の温度でよい。該ジイソシアネートとしては、(a3)で例示したジイソシアネートが使用できる。エステル結合を介して(c1)と(c2)とを結合する例としては、例えば(c1)および(c2)と、前記(a1)のポリエステルジオールの原料として例示したジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体(酸無水物、低級アルキルエステルなど)とを反応(当量比1.5~2)させる方法が例示できる。エーテル結合を介して(c1)と(c2)とを結合する例としては、例えば(c1)および(c2)と、アルキレンジハライド(エチレンジブロマイド等)とをアルカリの存在下で反応(当量比1.5~2)させる方法および(c1)にエチレンオキシドを重付加させる方法が例示できる。

【0049】分散剤(C1)として好ましい例としては、ポリネオペンチルアジペートジオール(数平均分子量2,000)/IPDI/ポリエチレングリコールのPOとEO(POとEOの割合は、重量比で20/80)共付加物(数平均分子量2000)[1/1/1モ

ル] 反応物、ポリエチレンアジペートジオール（数平均分子量2,000）/IPDI/ポリエチレングリコール（数平均分子量2,000）[1/1/1モル] 反応物などが挙げられる。

【0050】次に請求項1記載の熱可塑性ポリウレタン樹脂水性分散体の製造方法について説明する。分散剤（C1）の使用量は水100重量部に対し通常0.01～5重量部、好ましくは0.1～3重量部である。この範囲外では所望の粒子径の水性分散体が得られない。

（A1）、（A2）および必要により（B）の合計100重量部に対する（C1）を含有する水の使用量は、通常100～1,000重量部、好ましくは200～500重量部である。（C1）を含有する水の使用量が100重量部より少ないと分散体の粒子が凝集し、1,000重量部を越えると粒子径が75 μ m未満の粒子が多く生成する。また、分散体の生成過程において、該（C1）は（A1）と反応しても反応しなくてもよい。

【0051】（C1）を含有する水中へ（A1）、（A2）および必要により（B）の混合物を分散するときの温度は特に限定はないが、通常20℃～100℃、好ましくは30～60℃である。また、分散時の（A1）の粘度は通常1,000～50,000cP、好ましくは3,000～20,000cPである。粘度が1,000cPより小さいと粒子径が75 μ m未満の粒子が多く生成し、50,000cPより大きいと粒子径が250 μ mを越える粗大粒子が生成する。

【0052】（A1）の室温での粘度が50,000cPを越える場合、（A1）を低粘度化するために20℃～100℃の範囲内で加熱することができ、また（A1）を溶解するが生成する（A）を溶解しない溶剤を使用することができる。該溶剤としては、例えばエステル系溶剤（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、ケトン系溶剤（アセトン、メチルエチルケトン等）、芳香族溶剤（トルエン、キシレン等）等が挙げられる。（A1）への溶剤の添加量は、（A1）100重量部に対し、通常30重量部以下、好ましくは10重量部以下である。溶剤の添加量が30重量部を越えると、所望の粒子径の水性分散体が得られない。

【0053】（C1）を含有する水中での（A1）と（A2）との反応温度、時間は特に限定はないが、反応温度は通常10～80℃、好ましくは20～60℃である。例えば反応温度が50℃であれば、反応時間は通常1時間～40時間、好ましくは5時間～20時間である。

【0054】（C1）を含有する水中への（A1）、（A2）および必要により（B）の混合物の分散の方法としては特に限定されず公知の分散機が使用できる。該分散機としては、低速せん断型分散機、高速せん断型分散機、摩擦型分散機、高圧ジェット型分散機、超音波型分散機、静止型分散機等が挙げられる。これらのうち好

ましいものは、高速せん断式分散機（例えば、ヤマト科学製「ウルトラディスパーザー」、荏原製作所製「エブラマイルダー」等）および静止型分散機（例えば、タクミナ製「スタティックミキサー」等）である。

【0055】次に請求項2記載の熱可塑性ポリウレタン樹脂水性分散体の製造法について説明する。本発明で用いられる水に対する25℃における溶解度が10～50%で、（A1）を溶解するが（A）を溶解しない疎水性溶剤（D）としては、①ケトン系溶剤【MEK、MIBK等】、②エステル系溶剤【酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等】、③芳香族系溶剤【トルエン、キシレン等】、④ニトリル系溶剤【アセトニトリル等】およびこれらの2種以上の混合溶剤が挙げられる。これらのうち好ましいものはエステル系溶剤であり、特に好ましいのは酢酸エチルである。

【0056】本発明における疎水性溶剤（D）の使用量は、（A1）に対し通常30重量%以下、好ましくは15重量%である。（D）の使用量が30重量%を越えると、得られる分散体中の75 μ m以下の粒子径の粒子の含有量が増加する。

【0057】溶剤（D）で希釈された（A1）の粘度は、通常10,000cP/25℃以下、好ましくは7,000cP/25℃以下である。粘度が10,000cPを越えると粗大粒子が生成しやすくなる。

【0058】（D）で希釈された（A1）を分散剤（C）を含有する水中に分散させ、（A1）と（A2）とを反応させる方法としては以下の方法が例示できる。
①予め（D）で希釈された（A1）と（A2）とを混合しておき、該混合液を分散剤（C）を含有する水中に静止型分散機で連続的に分散した後、分散状態で（A1）と（A2）とを反応させる方法。

②（D）で希釈された（A1）と（A2）とを静止型分散機で連続的に混合し（第一工程）、この混合液を別の静止型分散機で分散剤（C）を含有する水中へ連続的に分散（第二工程）した後、分散状態で（A1）と（A2）とを反応させる方法。

③（D）で希釈された（A1）を分散剤（C）を含有する水中へ静止型分散機で連続的に分散した後、該分散液中に（A2）を加え、（A1）と（A2）とを反応させる方法。

これらのうち工業的見地から特に好ましいのは②の方法である。

【0059】本発明の請求項2記載の方法（第二発明）で使用される分散剤（C）は特に限定されず、公知の分散剤を使用することができる。該（C）としては例えば前記（C1）、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース系水溶性樹脂、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩類、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル

アミドおよび第三磷酸塩類などが挙げられ、これらのうちで好ましいものは(C1) およびポリビニルアルコールである。分散剤(C)の使用量は水100重量部に対し通常0.01~5重量部、好ましくは0.1~3重量部である。この範囲外では所望の粒子径の水性分散体を得られない。(D)で希釈された(A1)、(A2)および必要により(B)の合計100重量部に対する

(C)を含有する水の使用量は、通常100~1,000重量部、好ましくは200~500重量部である。

(C)を含有する水の使用量が100重量部より少ないと分散体の粒子が凝集し、1,000重量部を越えると粒子径が7.5 μ m未満の粒子が多く生成する。また、分散体の生成過程において、該(C)は(A1)と反応しても反応しなくてもよい。

【0060】該静止型分散機としては特に限定されないが、例えば市販品であれば、「スタティックミキサー」(ノリタケカンパニー製)、「T. K. ROSLPDミキサー」(特殊機化工業製)、「スルーザーミキサー」(住友機械製)などが挙げられる。使用する静止型分散機のエレメント数は通常4~20、好ましくは7~15である。エレメント数が4未満の場合、分散不足となり所望の分散体を得られず、エレメント数が20を越えると、静止型分散機内を分散液が流れるときの抵抗が大きくなり分散機の処理能力が低下する。

【0061】該静止型分散機を用いて、(D)で希釈された(A1)、(A2)および必要により(B)からなる混合液を分散剤(C)を含有する水中へ分散する際の分散時間(分散液の静止型分散機内滞留時間)は、(A1)と(A2)が実質的に反応しない短時間であることが好ましく、通常1秒以下、好ましくは0.5秒以下である。分散時間が1秒より長くなると、静止型分散機内で(A1)と(A2)の反応が進行し、静止型分散機内の機壁に分散体が付着する問題が発生する。静止型分散機で分散する際の(D)で希釈された(A1)、(A2)および分散剤(C)を含有する水の温度は、通常10~80℃、好ましくは20~60℃である。液温が10℃未満の場合(A1)の溶液粘度が高くなり粗粒が発生しやすくなり、80℃より高いと(A)の分散体粒子が融着しやすくなる。

【0062】分散剤を含有する水中での(A1)と(A2)との反応温度、時間は特に限定はないが、反応温度は通常0~80℃、好ましくは20~60℃である。通常反応温度が50℃であれば、反応時間は通常1時間~40時間、好ましくは5時間~20時間である。

【0063】本発明の方法で得られる水性分散体を脱水、乾燥して熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末を得る方法としては特に限定されず公知の方法で行うことができる。脱水方法としては、例えばプレスフィルター、スパークフィルター、遠心分離器等の設備を使用して脱水する方法が挙げられる。脱水後の含水率は通常50重量

%以下、好ましくは30重量%以下である。含水率が50重量%より多くなると乾燥時間が長くなり、また得られた粉末が凝集しやすくなる。乾燥方法としては、例えば循環乾燥機、スプレードライヤー、流動層式乾燥機等の公知の設備を用いて行うことができる。乾燥時の粉体の温度は通常80℃以下、好ましくは60℃以下である。乾燥時の温度が80℃より高くなると粉体が融着する問題が発生する。

【0064】本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末には必要に応じ公知の耐候性安定剤、滑剤、耐熱安定剤、難燃剤等を添加してもよい。これらの添加方法については特に限定されず、水性分散体の製造段階で添加してもよいし、乾燥後の樹脂粉末に添加してもよい。

【0065】本発明の方法により得られる水性分散体を脱水乾燥して得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末は、平均粒子径が通常50~250 μ mであり、かつ70 μ m未満の粒子径の粉体の含有量が10重量%以下である。平均粒子径が50 μ m未満では、粉末が飛散しやすくなり取扱う作業環境が悪化し、250 μ mを超えるとスラッシュ成形用途に利用する際、成形物表面にピンホールが発生し外観が悪くなる傾向となる。また、75 μ m未満の粒子径の粉体の含有量が10重量%より多いと、粉体流動性が悪くなりスラッシュ成形した際の成形物の肉厚が不均一になる。なお、ここでいう平均粒子径および75 μ m未満の粒子径の粉体の含有量は、例えば、プロセス用粒度分布計測システム「TSUB-TEC300」[日本鉱業(株)製]を用いて測定することができる。

【0066】該熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末の熱軟化温度は通常50~200℃、好ましくは70~180℃である。熱軟化温度がこの範囲外では適度な熔融流動性を得られず、芯地用接着剤として使用した場合は満足する接着強度が得られ難く、スラッシュ成形用組成物として使用した場合は成形シートの平滑性が十分でない傾向にある。また、ガラス転移点(T_g)は通常-30℃以下、好ましくは-35℃以下である。T_gが-30℃より高いと、スラッシュ成形用途および芯地用接着剤用途ともに低温下での風合いが悪くなる。

【0067】本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末をスラッシュ成形用材料として用いる場合のJIS-K7210-B法によるメルトインデックス(条件:200℃、2.16Kg)は、(A3)がイソシアネート基を再生していない状態で10~500g/10分であることが好ましい。この範囲外では適度な流動性を得られず満足する成形シートの平滑性が得られない傾向にある。

【0068】本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末を芯地用接着剤として用いる場合のJIS-K7210-B法によるメルトインデックス(条件:160℃、2.16Kg)は、(A3)がイソシアネート基を再生していない状態で50~500g/10分であることが好ま

しい。この範囲外では適度な流動性が得られず満足する接着強度が得られない傾向にある。

【0069】上記熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末からなる本発明のスラッシュ成形用組成物において使用される可塑剤(E)としては、フタル酸エステル〔フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジイソデシル等〕；脂肪族2塩基酸エステル〔アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸-2-エチルヘキシル等〕；トリメリット酸エステル〔トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリオクチル等〕；燐酸エステル〔リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等〕；脂肪酸エステル〔オレイン酸ブチル等〕；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいのはフタル酸エステルおよびトリメリット酸エステルであり、特に好ましいものはフタル酸ジイソデシル、トリメリット酸トリ(2-エチルヘキシル)およびトリメリット酸トリイソデシルである。

【0070】本発明のスラッシュ成形用組成物において使用される顔料(F)としては特に限定されず、公知の有機顔料および/または無機顔料を使用することができる。有機顔料としては、不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、銅フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料等が挙げられ、無機系顔料としては、クロム酸塩、フェロシアン化合物、金属酸化物、硫化物セレン化合物、金属塩類(硫酸塩、珪酸塩、炭酸塩、燐酸塩等)、金属粉末、カーボンブラック等が挙げられる。

【0071】本発明のスラッシュ成形用組成物において使用されるブロッキング防止剤(G)としては特に限定されず、公知の無機系ブロッキング防止剤または有機系ブロッキング防止剤を使用することができる。無機系ブロッキング防止剤としてはシリカ、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム等が挙げられ、有機系ブロッキング防止剤としては粒子径10 μ m以下の熱硬化性樹脂(例えば、熱硬化性ポリウレタン樹脂、グアナミン系樹脂、エポキシ系樹脂等)および粒子径10 μ m以下の熱可塑性樹脂[例えば、熱可塑性ポリウレタン樹脂、ポリ(メタ)アクリレート樹脂等]が挙げられる。これらのうち好ましいものは無機系ブロッキング防止剤であり、特に好ましいものはシリカである。

【0072】 本発明のスラッシュ成形用組成物において使用される離型剤(H)としては公知の離型剤が使用できる。該離型剤としては、例えばフッ素系離型剤(リン酸フルオロアルキルエステル等)、シリコン系離型剤(ジメチルポリシロキサン、アミノ変性ジメチルポリシロキサン、カルボキシル変性ジメチルポリシロキサン等)、脂肪酸エステル系離型剤〔アルカン(炭素数11~24)酸アルケニル(炭素数6~24)エステル等〕、リン酸エステル系離型剤(リン酸トリブチルエステル)等が挙げられる。これらのう

ち好ましいのはフッ素系離型剤およびシリコン系離型剤である。

【0073】本発明のスラッシュ成形用組成物において、熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末に対する(E)、(F)、(G)および(H)の重量比は、該樹脂粉末100重量部当たり、(E)が通常5~20重量部、好ましくは7~15、(F)が通常0.5~5重量部、好ましくは1~3重量部、(G)が通常0.5~3重量部、好ましくは0.7~2.5重量部、(H)が通常0.5~3重量部、好ましくは0.7~2.5重量部である。

【0074】(E)が5重量部未満であれば成形時の熔融粘度が高くなり成形不良となり、20重量部を越えると成形表皮の表面に(E)が経時的にブリードアウトする問題がある。(F)が0.5重量部未満であれば隠蔽性が不足し、5重量部を越えると成形時の熔融粘度が高くなり成形不良となる。(G)が0.5重量部未満であれば安息角が大きくなり、3重量部を越えると成形時の熔融粘度が高くなり成形不良となる。(H)が0.5重量部未満であれば離型抵抗が大きくなり、3重量部を越えると成形表皮の表面に(H)が経時的にブリードアウトする問題がある。

【0075】本発明のスラッシュ成形用組成物の製造方法は特に限定されされないが、以下の方法が例示できる。

- ①熱可塑性ポリウレタン樹脂水性分散体を製造する際に、(A1)中に必要により(B)とともに(E)、(F)および(H)を予め含有させておき、得られた樹脂粉末と(G)とを混合する方法。
- ②該水性分散体を製造する際に、(A1)中に必要により(B)とともに(E)および(F)を予め含有させておき、得られた樹脂粉末と(H)および(G)とを混合する方法。
- ③該水性分散体から得られた(A)および必要により(B)からなる樹脂粉末に、(E)、(F)、(G)および(H)を混合する方法。
- ④該水性分散体から得られた(A)および必要により(B)からなる樹脂粉末に、予め混合しておいた(E)、(F)および(H)を混合した後、(G)を混合する方法。

これらのうち特に好ましいのは、粉体流動性の良好な組成物が得られる点で④の方法である。

【0076】上記スラッシュ成形用組成物の製造における樹脂粉末等の粉体混合温度は、通常100℃以下、好ましくは70℃以下、特に好ましくは50℃以下である。混合温度が100℃を超えると、樹脂粉末同士が融着し所望の粒子径の組成物が得られない。また、混合時間は特に限定されないが、通常1~20分、好ましくは2~10分である。

【0077】本発明のスラッシュ成形用組成物の製造装置は特に限定されず、公知の粉体混合装置を使用するこ

とができる。該粉体混合装置の具体例としては、高速剪断混合装置〔三井鉱山（株）製「ヘンシェルミキサー」、深江工業（株）製「ハイスピードミキサー」等〕、低速混合装置〔ホソカワミクロン（株）製「ナウタミキサー」等〕などが挙げられる。

【0078】本発明のスラッシュ成形用組成物の安息角は通常 33° であり以下、好ましくは 30° 以下である。安息角が 33° より大きいとアンダーカット部等の金型の細部まで粉体が入らず成形物の表面にピンホールが発生する。また、スパチュラ角は通常 50° 以下、好ましくは 45° 以下である。スパチュラ角が 50° より大きいと成形物の肉厚が不均一になる。ここでいう安息角およびスパチュラ角の測定方法は、R. L. Carr, Chem. Eng. vol. 72, Jan. 18, p 163 (1965) および同, Feb. 1, p 69 (1965) に記載の方法による。該安息角およびスパチュラ角は、例えば、ホソカワミクロン（株）製「パウダーテスター」を用いて測定することができる。

【0079】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下の記載において「部」は重量部、「%」は重量%を示す。

【0080】製造例1

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに、ポリカプロラクトンジオール（数平均分子量2,000）248部およびポリエーテルジオール（数平均分子量4000、EO含量90重量%、PO含量10重量%）496部を仕込み、 120°C で減圧脱水した。脱水後の水分は0.02%であった。次いでイソフロロンジイソシアネート（IPDI）55.3部およびジブチル錫ジラウレート0.06部を添加し 80°C で5時間反応を行った。得られた生成物を【分散剤1】とする。

【0081】製造例2

製造例1の【分散剤1】1部を水100部に溶解し、半透明乳白色の液体を得た。これを【分散液1】とする。

【0082】製造例3

ポリビニルアルコール〔ケン価度88%、（株）クラレ製「PVA-235」〕1部を水100部に溶解した。これを【分散液2】とする。

【0083】製造例4

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに、ヒドロキシル価が56のネオペンチルアジペート〔「サンエスター5620」、三洋化成工業（株）製〕654部を投入し、 3mmHg の減圧下で 120°C に加熱して1時間脱水を行った。続いてIPDI146部を投入し、 110°C で10時間反応を行いイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーの遊離イソシアネート基含量は2.8%であった。このものを【ウレタンプレポリマー1】とする。

【0084】製造例5

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに、ヒドロキシル価が56のポリネオペンチルアジペート

〔「サンエスター5620」、三洋化成工業（株）製〕654部を投入し 3mmHg の減圧下で 120°C に加熱して1時間脱水を行った。続いてIPDI146部を投入し、 110°C で10時間反応を行い、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーの遊離イソシアネート基濃度は2.8%であった。続いて酢酸エチル80部を投入し、均一になるまで 40°C で1時間混合した。該プレポリマーの粘度は $6,000\text{cP}/25^\circ\text{C}$ であった。このものを【ウレタンプレポリマー2】とする。

【0085】製造例6

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに、ヒドロキシル価が56のポリブチレンアジペート〔「サンエスター4620」、三洋化成工業（株）製〕856部を投入し 3mmHg の減圧下で 120°C に加熱して1時間脱水を行った。続いてヘキサメチレンジイソシアネート144部を投入し、 110°C で10時間反応を行い、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーの遊離イソシアネート基濃度は3.6%であった。続いて酢酸エチル90部を投入し、均一になるまで 40°C で1時間混合した。該プレポリマーの粘度は $9,000\text{cP}/25^\circ\text{C}$ であった。このものを【ウレタンプレポリマー3】とする。

【0086】製造例7

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに、イソフロロンジアミン50部とMEK50部を仕込み、 50°C で5時間反応を行った後、ジエタノールアミンを5部加えた。このものを【ケチミン化合物1】とする。

【0087】製造例8

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに、エチレンジアミン50部およびメチルエチルケトン50部を仕込み、 50°C で5時間反応を行った後、ジエタノールアミンを5部加えた。このものを【ケチミン化合物2】とする。

【0088】製造例9

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに、ジイソデシルフタレート15部、酸化チタン〔「タイペークR-820」、石原産業（株）製〕2部およびジメチルポリシロキサン〔信越化学（株）製「SH-200」〕3部を仕込み、均一になるまで混合した。得られた混合物を【着色剤1】とする。

【0089】実施例1

ピーカー内で予め【ウレタンプレポリマー1】1807およびIPDI3量体のε-カプロラクタムブロック化合物〔ヒュルスジャパン（株）製「VESTAGON B1530」〕10部を混合した後、【ケチミン化合物1】22.0部を混合した。この混合物に【分散液1】250部を添加した後、ウルトラディスパーザー【ヤマ

ト科学(株)製]を使用して回転数9000rpmで1分間混合した。攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに上記混合液を導入し、攪拌しながら50℃で6時間反応を行い、ポリウレタン樹脂水性分散体を得た。次いでこの水性分散体を濾別、50℃で1時間乾燥を行いポリウレタン樹脂粉末(F1)を得た。得られた樹脂粉末(F1)のGPCで測定した数平均分子量は40,000であった。

【0090】実施例2

攪拌装置を備えたタンク内で予め[ウレタンプレポリマー2]280部およびIPDI3量体のε-カプロラクタムブロック化物[「VESTAGON B1530」、ヒュルスジャパン(株)製]10部を混合した後、該混合物と[ケチミン化合物1]を液比290.0:30.0部の割合で定量的に直径1cm、エレメント数15のスタティックミキサー(ノリタケカンパニー製)に送液し「混合液1」を得た。このときの送液速度はスタティックミキサー内の混合時間が0.3秒になるように調整した。得られた該「混合液1」の粘度は25℃で2,000cPであった。ギアポンプを用いて、該「混合液1」と製造例1の「分散液1」を液比203.5:250の割合で定量的に直径1cm、エレメント数15のスタティックミキサー(ノリタケカンパニー製)に供給した。このときの送液速度はスタティックミキサー内の混合時間が0.3秒になるように調整した。スタティックミキサーで混合された該混合分散液を、攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに導入し、50℃で6時間反応を行いポリウレタン樹脂水性分散体を得た。次いでこの分散体を濾別、60℃で1時間乾燥を行い樹脂粉末(F2)を得た。得られた樹脂粉末の熱軟化点は130℃、GPCで測定した数平均分子量は40,000であった。

【0091】実施例3

攪拌装置を備えたタンク内で予め[ウレタンプレポリマー3]290部および[ケチミン化合物2]11.0部を40℃で混合した。得られた該混合液の粘度は40℃で3,000cPであった。ギアポンプを用いて、該混合液と製造例1の「分散液2」を液比203.5:300の割合で定量的に直径1cm、エレメント数15のスタティックミキサー(ノリタケカンパニー製)に供給した。このときの送液速度はスタティックミキサー内の混合時間が0.3秒になるように調整した。スタティックミキサーで混合された該混合分散液を、攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに導入し、40℃で6時間反応を行いポリウレタン樹脂水性分散体を得た。次いでこの分散体を濾別、40℃で1時間乾燥を行い樹脂粉末(F3)を得た。得られた樹脂粉末の熱軟化点は80℃、GPCで測定した数平均分子量は20,000であった。

【0092】実施例4

ヘンシェルミキサー[三井鉱山(株)製]内に、樹脂粉末(F1)100部と[着色剤1]18部を仕込み25℃で300rpmで10分間混合した後、シリカ[富士シリシア化学(株)製「サイリシア310」]1部を添加し、さらに300rpmで1分間混合し、スラッシュ成形用組成物(S1)を得た。

【0093】実施例5

ヘンシェルミキサー(三井鉱山製)内に、樹脂粉末(F2)100部と[着色剤1]18部を仕込み25℃で300rpmで10分間混合した後、シリカ1部[「サイリシア310」、富士シリシア化学(株)製]を仕込み300rpmで1分間混合し、スラッシュ成形用組成物(S2)を得た。

【0094】比較例1

ビーカー内で予め[ウレタンプレポリマー1]187部およびIPDI3量体のε-カプロラクタムブロック化物[ヒュルスジャパン(株)製「VESTAGON B1530」]10部を混合した後、[ケチミン化合物1]22.0部を混合した。この混合物に「分散液2」700部を添加した後、ウルトラディスパーザー[ヤマト科学(株)製]を使用して回転数9000rpmで1分間混合した。以下実施例1と同様にして樹脂粉末(F4)を得た。得られた樹脂粉末(F4)のGPCで測定した数平均分子量は40,000であった。

【0095】比較例2

攪拌装置を備えたタンク内で予め[ウレタンプレポリマー1]280部とIPDI3量体のε-カプロラクタムブロック化物[ヒュルスジャパン(株)製「VESTAGON B1530」]10部と[ケチミン化合物1]30.0部とを40℃で混合した。得られた混合液の粘度は40℃で3,000cPであった。ギアポンプを用いて、該混合液と製造例1の「分散液2」を液比203.5:300の割合で定量的に直径1cm、エレメント数15のスタティックミキサー(ノリタケカンパニー製)に供給した。このときの送液速度はスタティックミキサー内の混合時間が0.3秒になるように調整した。スタティックミキサーで混合された該混合分散液を、攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに導入し、40℃で6時間反応を行いポリウレタン樹脂水性分散体を得た。次いでこの分散体を濾別、40℃で1時間乾燥を行い樹脂粉末(F5)を得た。

【0096】比較例3

ビーカー内で予め[ウレタンプレポリマー2]290部と[ケチミン化合物1]11.0部とを混合し、その後「分散液2」700部をビーカーに添加した後、ウルトラディスパーザー(ヤマト科学製)を使用して回転数9000rpmで1分間混合した。混合後、攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに混合液を導入し、50℃で6時間反応を行い、ポリウレタン樹脂水性分散体を得た。次いでこの分散体を濾別、40℃で1時間乾燥

を行い樹脂粉末 (F6) を得た。

【0097】比較例4

ヘンシェルミキサー【三井鉱山 (株) 製】内に、樹脂粉末 (F4) 100部と【着色剤1】18部を仕込み25℃で300rpmで10分間混合した後、シリカ【富士シリシア化学 (株) 製「サイリシア310」】1部を仕込み、さらに300rpmで1分間混合し、スラッシュ成形用組成物 (S3) を得た。

【0098】比較例5

ヘンシェルミキサー (三井鉱山製) 内に、樹脂粉末 (F5) 100部と【着色剤1】18部を仕込み25℃で300rpmで10分間混合した後、シリカ1部【「サイリシア310」、富士シリシア化学 (株) 製】を仕込み300rpmで1分間混合し、スラッシュ成形用組成物

(S4) を得た。

【0099】物性測定例1

実施例2および4、比較例2および4で得た組成物 (S1) ~ (S4)、および市販のスラッシュ成形用塩ビパウダー【「S130」住友化学工業 (株) 製】 (比較例5) について下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表1に示す。平均粒子径及び粒子径75μm未満の粒子の含有量：日本鉱業 (株) 製「TSUB-TEC300」を用いて測定した。

安息角及びスパチュラ角：ホソカワミクロン (株) 製「パウダーテスター」を用いて測定した。

【0100】

【表1】

	実施例		比較例		
	2	4	2	4	5
スラッシュ成形用組成物	S1	S2	S3	S4	塩ビ
平均粒子径 (μm)	150	143	120	250	130
75μm未満 粒子量 (重量%)	2	4	15	17	0
安息角 (°)	30	31	36	38	33
スパチュラ角 (°)	41	41	53	55	40

【0101】物性測定例2

実施例2および4、比較例2および4で得た組成物 (S1) ~ (S4)、および市販のスラッシュ成形用塩ビパウダー【「S130」住友化学工業 (株) 製】を240℃に加熱した金型に接触させ熱熔融後、水冷し成形シートを作成した。得られた成形シートについて下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表2に示す。

偏肉厚：シートの膜厚を測定し、最大膜厚と最小膜厚の

【表2】

	実施例		比較例		
	2	4	2	4	5
スラッシュ成形用組成物	S1	S2	S3	S4	塩ビ
偏肉厚 (mm)	0.2	0.2	0.8	0.9	0.2
破断伸び (%)	350	350	350	250	280
破断強度 (Kg/cm ²)	118	105	118	95	125
耐熱破断伸び (%)	340	340	340	240	30

差を求め偏肉厚とした。

破断伸び、破断強度：JIS-K6301に準じて測定した。

耐熱破断伸び：成形シートを120℃の順風乾燥機中で500時間保持した後、JIS-K6301に準じて測定した。

【0102】

【0103】物性試験例3

実施例1の樹脂粉末 (F3)、比較例3の樹脂粉末 (F

6) および接着芯地用ナイロンパウダー(東レ製)(比較例6)をそれぞれパウダーコーティング方式によりポリエステル/綿=65/35混紡ブロード布上に20g/m²塗布し、150℃×1分加熱固着し接着芯地を作成した。得られた接着芯地を綿ニット布の表地に接着芯地プレス機〔神戸電気(株)製〕を用いて150℃×荷重300g/cm²×15秒の条件で接着を行った。得られた各接着布地について下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表3に示す。

接着強度:「オートグラフP-100型」(島津製作所製)を用い、引張速度200mm/分で180度剥離強度を測定した。耐ドライクリーニング性および耐水洗濯性:JIS-L1089に準じて評価した。

風合い:接着後の芯地の柔軟性について手触りにより判定した。

【0104】

【表3】

	実施例	比較例	
	1	3	6
芯地用接着剤	F3	F6	ナイロン
風合い	良好	良好	硬い
180°剥離強度 (Kg/inch)	1.8	1.1	1.3
ドライクリーニング後 (Kg/inch)	1.2	0.8	1.1
水洗濯後 (Kg/inch)	1.3	0.8	1.1

【0105】

【発明の効果】本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂水性分散体の製造方法は、下記の効果を有する。

1. ウレタンプレポリマーとケチミン化合物を水中に分散させるに際して、特定構造の分散剤の使用あるいは静止型分散機を使用することにより、粒子径および粒度分布がスラッシュ成形および芯地接着剤に適した範囲のウレタン樹脂粉末を該分散体から容易に得ることができる。

2. 従来のような樹脂粉末の分級等の操作を必要としないので、粉末のロスがなく経済的である。

3. 柔軟性を有し、かつ耐久性のある樹脂物性を有する偏肉厚の少ない表皮層を与えるスラッシュ成形用組成物を低コストで得ることができる。

4. 柔軟性のある樹脂特性を生かした風合いのよい芯地用接着剤を得ることができる。

上記効果を奏することから、本発明の方法により得られる水性分散体からの熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末は、特に芯地用接着剤および自動車内装材等のスラッシュ成形用材料として極めて有用である。また、本発明の熱可塑性ウレタン樹脂粉末は、粉体塗料、各種ホットメルト接着剤等への応用も可能である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

C 08 G 18/65

C 08 G 18/65

A

C 08 L 75/04

C 08 L 75/04

// B 29 K 75:00